

# 非贵金属/碳氮复合材料电催化析氧反应的研究进展

付永胜, 毕敏, 李春, 孙敬文, 汪信, 朱俊武

(南京理工大学 软化学与功能材料教育部重点实验室, 南京 210094)

**摘要:** 析氧反应(OER)是一种复杂的四电子转移反应, 其动力学缓慢、所需能量高, 制约了电解水制氢等新型能源技术的发展。近年来, 非贵金属复合材料因其优异的催化活性以及相比于贵金属基催化剂的成本优势而受到广泛关注。本文概述了这一研究领域的最新进展, 首先简要介绍析氧反应的机理以及材料催化性能的评价方法, 重点关注非贵金属/碳氮复合材料析氧电催化剂, 并且将非贵金属/碳氮复合材料分为金属单质/碳氮复合材料、单原子/碳氮复合材料、合金/碳氮复合材料、金属氧化物/碳氮复合材料, 从制备方法和催化活性出发, 探究氮掺杂碳材料在催化剂结构和催化剂性能中的作用, 总结分析了四类非贵金属/碳氮复合材料在电催化析氧反应中的研究进展。最后, 针对非贵金属/碳氮复合材料目前存在的问题和未来发展方向提出了建议。

**关键词:** 析氧反应; 非贵金属; 复合材料; 电催化; 综述

**中图分类号:** TQ174 **文献标志码:** A

## Research Progress on Non-noble Metal/Nitrogen-doped Carbon Composite Materials in Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction

FU Yongsheng, BI Min, LI Chun, SUN Jingwen, WANG Xin, ZHU Junwu

(Key Laboratory for Soft Chemistry and Functional Materials of Ministry of Education, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Oxygen evolution reaction (OER) suffers from four-electron transfer, sluggish kinetics and high energy requirements, limiting the development of new energy technologies such as hydrogen production from water electrolysis. In recent years, non-noble metal composite catalysts have attracted increasing attention due to their advantages of excellent catalytic activity and cost compared with noble metal-based catalysts. This review summarizes the latest progress in this field. Firstly, the OER mechanism and the evaluation methods of catalytic performance are briefly introduced. Then the non-noble metal/nitrogen-doped carbon composites are further classified into metal/nitrogen-doped carbon composites, metal single atom/nitrogen-doped carbon composites, alloy/nitrogen-doped carbon composites, and metal oxide/nitrogen-doped carbon composites. The research progress of the electrocatalysts is summarized and analyzed based on the synthesis method and catalytic activity, aiming to explore the role of nitrogen-doped carbon materials in catalyst structure and catalyst performance. Finally, perspectives are given out for the current problems and future directions of non-noble metal/nitrogen-doped carbon composites.

收稿日期: 2021-01-08; 收到修改稿日期: 2021-02-07; 网络出版日期: 2021-03-15

基金项目: 国家自然科学基金(51772156, 51872144); 江苏省自然科学基金(BK20180019)

National Natural Science Foundation of China (51772156, 51872144); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20180019)

作者简介: 付永胜(1981-), 男, 教授. E-mail: fuyongsheng@njjust.edu.cn

FU Yongsheng(1981-), male, professor. E-mail: fuyongsheng@njjust.edu.cn

通信作者: 朱俊武, 教授. E-mail: zhujw@njjust.edu.cn

ZHU Junwu, professor. E-mail: zhujw@njjust.edu.cn

**Key words:** oxygen evolution reaction; non-noble metal; composite catalyst; electrocatalysis; review

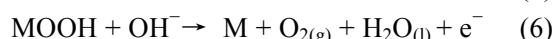
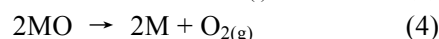
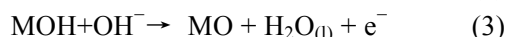
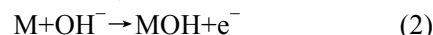
随着能源危机和环境污染的加剧,开发高效、环保的新型能源转换和存储技术至关重要<sup>[1]</sup>。电解水因原料丰富、产物纯度高、环保、可持续等优点,被认为是一种高效的产氢方法,引起了越来越广泛的关注。该反应由阴极析氢反应(Hydrogen Evolution Reaction, HER)和阳极析氧反应(Oxygen Evolution Reaction, OER)两部分组成。HER 是两电子转移反应,而 OER 是一种复杂的四电子转移反应(酸性条件:  $2\text{H}_2\text{O}_{(l)} \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ; 碱性条件:  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_{2(g)} + 2\text{H}_2\text{O}_{(l)} + 4\text{e}^-$ ),需要额外的电势克服动力学势垒驱动反应,因此实际反应电位大于理论电位(1.23 V;  $T=298.15\text{ K}$ ,  $p=10^5\text{ Pa}$ )<sup>[2]</sup>, OER 是制约电解水效率的主要因素。高效的 OER 催化剂是提高电解水制氢效率的关键,其应当具有高催化活性(一般表现为起始电位低、塔菲尔斜率小)、良好的导电性、严苛工作环境下的稳定性以及成本低廉等优点。在众多催化剂中, Ir 和 Ru 的氧化物表现出极高的 OER 催化活性,但其稀缺性和高成本致使这类催化剂难以得到大规模的应用。近年来,通过杂原子掺杂、异相界面构筑、缺陷位调控、形貌调控等策略<sup>[3]</sup>,越来越多成本低廉的非贵金属基催化剂表现出高效且稳定的催化性能<sup>[4-8]</sup>。其中,杂原子掺杂是一种有效提高电催化活性的方法,将杂原子(如 N、P、B 等)引入碳材料中,能够引起电荷重新分布并调节电催化活性<sup>[9-10]</sup>。氮是元素周期表中紧邻碳的元素,其原子大小与碳相似,但电子构型不同。因此,引入氮原子可以在调整碳材料电子分布的同时使晶格畸变最小化<sup>[11-12]</sup>。此外,理论计算发现调节氮与过渡金属之间的配位情况也可以有效调控电催化剂的性能<sup>[13]</sup>。本文首先简要介绍了 OER 的反应机理以及性能

的评价标准,然后以合成策略以及材料电催化性能为重点,归纳总结近年非贵金属/碳氮复合材料在电催化析氧反应中的研究进展,最后对其未来的发展提出建议与展望。

## 1 OER 反应机理

OER 是一种复杂的四电子转移反应,需要额外的电势克服动力学势垒驱动反应进行,因此实际反应电位大于理论电位。如今普遍接受的机理认为 OER 过程是通过含氧中间体(\*O、\*OH 和\*OOH)在活性位点处的吸附和解吸进行的。在决速步骤中,电催化剂和反应中间体之间的键能对于 OER 反应十分重要。在酸性和碱性反应介质中,反应机理略有不同<sup>[14]</sup>,本文主要介绍碱性介质中的反应机理:

碱性介质中的  $\text{OH}^-$  首先吸附在活性位点 M 表面,失去电子后生成 MOH,如反应式(2)所示。MOH 与溶液中的  $\text{OH}^-$  反应,进一步生成另一种含氧中间体 MO。MO 能够通过两种不同的途径产生氧气:第一种是 MO 直接结合产生  $\text{O}_2$ ,释放  $\text{O}_2$  后活性位点重新暴露出来,如反应式(4)。另一种是 MO 先与碱性介质中的  $\text{OH}^-$  结合并失去电子生成 MOOH,MOOH 再与介质中的  $\text{OH}^-$  结合,失去电子分解生成  $\text{O}_2$ ,释放  $\text{O}_2$  后活性位点重新暴露出来,如反应式(5)和反应式(6)。



## 2 OER 性能评价方法

电催化剂能够加速电极和电解质之间界面电荷的转移,也可以促进电化学反应的发生。在 OER 测试中,主要通过过电位、Tafel 斜率和稳定性等参数来评价电催化剂的性能。

### 2.1 过电位

过电位( $\eta$ )是衡量目标电催化剂 OER 活性的重要指标。理想状态下, OER 的标准电极电势为 1.23 V,而实际反应中存在热力学阻碍和动力学阻碍,需要外加电压驱动反应进行。过电位( $\eta^{10}$ )是给定电流密度( $10\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )下的电位与析氧反应的标准电极电

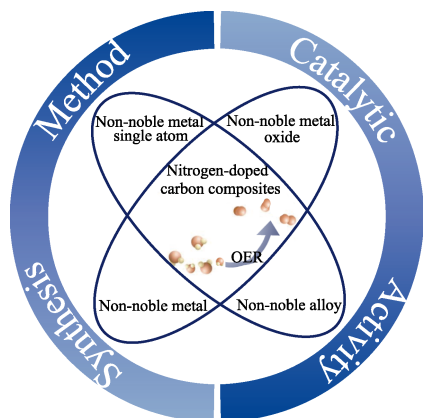


图 1 非贵金属/碳氮复合材料分类

Fig. 1 Classification of non-noble metal/nitrogen-doped carbon composite materials

势之间的电位差, 电极反应具有低过电位可以简明直观地判断电催化效果<sup>[15-16]</sup>。

## 2.2 塔菲尔斜率

塔菲尔斜率( $b$ )也是评价电催化活性的重要参数。以对数形式将过电位与电流密度相关联, 可以得到 Tafel 方程:

$$\eta = a + b \lg |j| \quad (7)$$

其中,  $\eta$  为过电位,  $b$  为塔菲尔斜率,  $j$  为电流密度, 直观而言,  $b$  较小则表明在满足相同表观电流密度增量的情况下, 所需的电势增量较小, 相应材料具有更好的电催化动力学性能。

## 2.3 稳定性

为了满足生产实践的需求, 除了具备良好的电催化性能外, OER 电催化剂还应在严苛的酸碱环境下拥有较长的使用寿命。一般情况下, 非贵金属 OER 催化剂在碱性环境下表现出优异的稳定性, 但是在酸性介质中的稳定性不容乐观。常见的稳定性测试方法是采用高扫描速率的循环伏安(CV)测试, 对比多次循环前后的极化曲线, 根据过电势的变化值来评价催化剂的电化学稳定性。计时电位法(某一固定电流下, 测量电极电位随时间的变化)和计时电流法(某一固定电压下, 测量电极电流随时间的变化)也是两种较为常用的方法。除此之外, 催化剂的结构稳定性对其使用寿命也有重要影响, 可以通过对比反应前后催化剂的形貌、成分和结构, 观察组分或结构是否有变化, 评估催化剂的结构稳定性。

## 3 非贵金属/碳氮复合材料

通常, 优异的 OER 催化剂应该具有成本低廉、催化活性高以及稳定性好等优点。由于具有丰富的价态以及成本优势, 近年来, 非金属材料在电催化方面的应用越来越广泛, 如 Fe、Co 及 Ni 基等过渡金属催化剂在电催化方面均表现出良好的性能, 本文主要关注非贵金属/碳氮复合材料, 并将其分为金属单质/碳氮复合材料、单原子/碳氮复合材料、合金/碳氮复合材料以及金属氧化物/碳氮复合材料, 从材料的合成以及催化性能出发分别对各类材料进行介绍。

### 3.1 金属单质/碳氮复合材料

通过含氮前体或者氨气处理引入的氮含量与实验所使用的含氮前体息息相关<sup>[17]</sup>。沸石咪唑酯骨架结构材料(ZIF)具有高孔隙率、大比表面积以及结构可调控等特点<sup>[18]</sup>, 金属有机骨架材料(MOF)具有较高的氮含量和均匀的金属配位结构<sup>[19]</sup>, 适用于开发

具有丰富的金属-氮-碳型(M-N-C)活性位的 OER 电催化剂, 两者都是理想的催化剂前体。研究人员以 ZIF-67<sup>[20]</sup>、ZIF-8<sup>[21]</sup>为前体, 制得的催化剂均表现出优异的 OER 电催化活性。然而, ZIF 配体中的氮在高温环境下不稳定, 在达到所需的热解温度之前, 大部分氮已经游离出来, 难以结合到逐渐形成的碳骨架上<sup>[22]</sup>, 因此可以通过添加附加氮源的方法制备高含氮量材料。Li 等<sup>[23]</sup>通过热解聚乙烯吡咯烷酮、ZIF-67 以及三聚氰胺制备的固体凝胶, 制备了一种氮掺杂碳基负载碳纳米管包覆钴纳米颗粒的催化剂 Co@CNT/NC- $x$ ( $x$  为热解温度), 制备流程如图 2(a)所示, 聚乙烯吡咯烷酮(PVP)以及三聚氰胺的混合基底有效地抑制了 ZIF-67 的团聚, 热解过程中 ZIF-67 以及三聚氰胺作为氮源, 导致材料中的石墨 N 含量随热解温度的升高有所增加, 这有利于提高材料的电导率。此外高含氮量有利于大量 Co-N<sub>x</sub> 的生成, 进而引起相邻碳原子的电子云密度发生变化, 优化碳原子对 OER 中间体的吸附及脱附能力, 促进 OER 反应的进行<sup>[24]</sup>。Co@CNT/NC-1000 仅需要 282 mV 过电势即可达到 10 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度, 低于相同测试条件下的 RuO<sub>2</sub>(347 mV), 这表明材料具有良好的电催化性能。尽管 Tafel 斜率结果表明 Co@CNT/NC-1000 的动力学比 RuO<sub>2</sub> 更缓慢, 然而材料在 24 h 的循环后稳定性更优秀。与三聚氰胺同样具有高含氮量的双氰胺也可以用作氮源, Yuan 等<sup>[25]</sup>通过在 600 °C 下热解泡沫镍负载的钴基 MOF (Metal-organic frame work)和双氰胺(DCDA)混合物(图 2(b)), 制备得到一种三维多孔电催化剂: 泡沫镍负载嵌有钴颗粒的氮掺杂碳纳米管 Co-NCNTFs/NF。热处理前, 钴基 MOF 微片均匀生长在泡沫镍上, 这些微片相互交联呈现高度开放的多孔结构。在热解过程中, 双氰胺既作为氮源, 又在受热分解过程中产生氨气促进钴离子的还原, 催化大量氮掺杂碳纳米管 (NCNT)交互形成均匀的多孔网络, 加之 MOF 微片高度开放的孔隙形成了多级孔结构, 对于改善电催化过程中的电子传输非常重要。在 1 mol·L<sup>-1</sup> KOH 的电解液中, Co-NCNTFs/NF 在 10 mA·cm<sup>-2</sup> 的电流密度下过电位仅为 230 mV, 塔菲尔斜率为 94 mV·dec<sup>-1</sup>, 略逊于相同实验条件下的 RuO<sub>2</sub>(229 mV, 75 mV·dec<sup>-1</sup>), 10 h 循环测试后 Co-NCNTFs/NF 的电流密度保持率高达 95.6%, 稳定性优异(图 2(c-e))。碳氮材料中丰富的氮含量提供了大量的偶联位点, 可以有效防止金属纳米颗粒团聚, 同时保护金属位点免于电解液的腐蚀, 增强催化剂的耐久性<sup>[26]</sup>。

不同于上述几种固体富氮前体, 吡咯可以聚合生成结构高度共轭且氮原子分布均匀的导电聚合物, 也是制备 M-N-C 催化剂的常用前体。Jia 等<sup>[27]</sup>

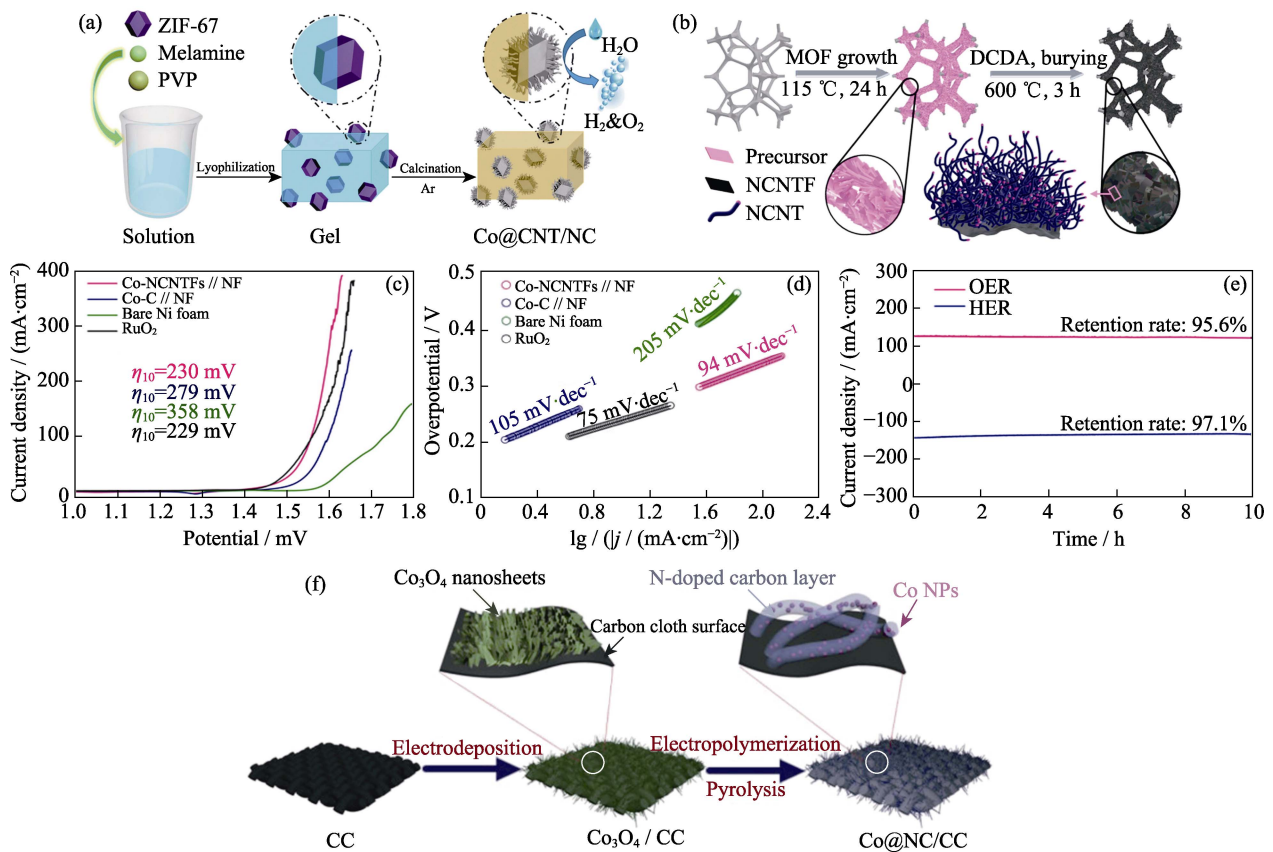


图 2 (a)Co@CNT/NC 复合材料<sup>[23]</sup>和(b)Co-MOF//NF 以及 Co-NCNTFs//NF<sup>[25]</sup>的合成示意图; Co-MOF//NF, Co-NCNTFs//NF, 纯泡沫镍以及 RuO<sub>2</sub> (c)在 1 mol·L<sup>-1</sup> KOH 电解液中, 1 mV·s<sup>-1</sup> 扫速下 85% iR 补偿的 OER 极化曲线以及(d)相应的 Tafel 曲线<sup>[25]</sup>; (e)Co-NCNTFs//NF 在 10 mA·cm<sup>-2</sup> 电流密度下的 OER 及 HER 的稳定性测试<sup>[25]</sup>; (f)Co@NC/CC 复合材料的合成示意图<sup>[27]</sup>

Fig. 2 Synthesis schemes of (a) Co@CNT/NC composites<sup>[23]</sup>, (b) Co-MOF//NF and Co-NCNTFs//NF<sup>[25]</sup>; (c) OER polarization curves with 85% iR compensation in a 1 mol·L<sup>-1</sup> KOH solution at a scan rate of 1 mV·s<sup>-1</sup> and (d) related Tafel plots of Co-MOF//NF, Co-NCNTFs//NF, bare Ni foam, and RuO<sub>2</sub><sup>[25]</sup>; (e) Stability tests of Co-NCNTFs//NF for OER and HER at a current density of 10 mA·cm<sup>-2</sup><sup>[25]</sup>; (f) Illustration of the Co@NC/CC composite fabrication<sup>[27]</sup>

Colorful figures are available on website

表 1 非贵金属单质/碳氮复合材料的 OER 催化性能

Table 1 OER electrocatalytic performances of non-noble metal/nitrogen-doped carbon composites

Sample	Electrolyte	$\eta^{10}$ /mV	Tafel slope/(mV·dec <sup>-1</sup> )	Mass loading/(mg·cm <sup>-2</sup> )	Ref.
Co@CNT/NC-1000	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH	282	82	~12.73	[23]
Co-NCNTFs//NF	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH	230	94	4.1(Nickel foam)	[25]
Co@NC/CC	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH	290	73	—	[27]

以吡咯作为氮源, 通过电沉积生成聚吡咯膜层后热解的方式(图 2(f)), 制备了一种碳布负载氮掺杂碳层包覆钴纳米颗粒材料 Co@NC/CC。实验发现在未加入氮掺杂碳的样品中钴发生了团聚, 证实氮掺杂碳层对于钴纳米颗粒具有限域作用, 可以在热解过程中有效减少金属结块和团聚。另一方面, 由于静电作用, 氮诱导生成带正电的碳原子可以为吸附\*O 提供驱动力, 因此 Co@NC/CC 表现出更好的 OER 催化活性。同时, 氮掺杂能够增加催化剂表面电子的密度, 加速\*OOH 形成, 以促进催化反应进行。本小节样品测试条件, 测试载量如表 1 所示。

### 3.2 单原子/碳氮复合材料

单原子催化剂由于极高的金属利用率, 近年来在电催化领域备受关注, 然而单原子表面能高, 在制备过程中更倾向于团聚, 生成稳定的金属纳米簇或更大的纳米颗粒, 且在催化过程中也容易团聚, 降低催化效率, 如何制备均匀分散且稳定的单原子催化剂是相关领域的难点和重点。Du 等<sup>[28]</sup>通过“约束重结晶”的方法, 如图 3(a), 使用聚乙烯吡咯烷酮高效地限制了重结晶过程中硝酸铁晶体的尺寸, 以三聚氰胺作为氮源, 通过酸洗后二次热解的方法制备了具有多孔结构的单原子 Fe/碳氮复合催化剂,

分级多孔结构中的微孔有助于分散活性中心, 而大孔以及介孔能为反应物质提供传输通道, 尽管催化剂性能不尽如人意, 但为合成具有分级多孔结构的单原子催化剂(SAC)提供了一种新的思路。单原子/碳氮复合材料通常可用热解含金属盐的富氮前体的方法制备<sup>[29]</sup>, 氮原子掺杂的碳材料中存在孤对电子, 可以用来锚定金属原子, 有效避免它们的迁移和团聚<sup>[30-31]</sup>。单原子催化剂普遍金属载量较低, 选取适宜的前体, 避免前体在热解过程中的收缩团聚对于制备高载量单原子催化剂十分重要, Wu 等<sup>[32]</sup>通过热解包裹有 ZIF-67 的 KCl 颗粒(图 3(b)), 制备了高 Co 单原子载量的二维碳氮复合材料 SCoNC。KCl 颗粒的支撑作用有效防止了热解过程中 ZIF-67 的收缩, 避免了钴原子的聚集。电感耦合等离子体发射光谱分析(ICP-OES)(Co 含量~15.3%质量分数)和热重分析(TGA)结果(Co 含量~17.3%质量分数)均证实材料中具有高含量的 Co 单原子。碳载体中的氮除了可以作为锚定金属的位点外, 也能对材料的催化活性产生影响<sup>[33-34]</sup>。Zhang 等<sup>[35]</sup>通过以球状二氧化硅@间苯二酚醛(RF)作为模板及前体, 外侧

包覆甲基咪唑(MI)及镍盐后热解的方式, 如图 3(c)所示, 制备了镍单原子修饰的氮掺杂空心碳球多孔材料 HCM@Ni-N, 这种中空多孔结构可以增加镍单原子的附着位点, 增大材料与电解液的接触面积, 促进电子转移。材料中镍元素以孤立原子的形式存在, 且各种元素都均匀分布。在  $20 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$  的电流密度下连续运行 12 h 后, HCM@Ni-N 的电压涨幅仅为 1.2%, 表现出优异的循环稳定性。如图 3(d-f)与图 3(g-i)所示, 循环前后材料的形态也无明显变化, 中空球形结构没有塌陷或者破损, 表明材料具有很高的结构稳定性。与未掺入氮的催化剂相比, HCM@Ni-N 在酸性及碱性电解质中均表现出更高的 OER 催化活性(图 3(j,k)为碱性条件下测试结果)。高度分散的镍单原子对于 OER 催化活性有很重要的贡献, 此外, 优异的电催化活性也来源于 Ni-N 配位所产生的有效电子偶联, 引起电子的再分布, 引入氮改变了镍原子的 3d 轨道电子分布, 进而增强镍的电荷极化, 降低反应能垒并有效促进 OER 动力学, 使其塔菲尔斜率减小。本小节样品测试条件、测试载量及性能如表 2 所示。

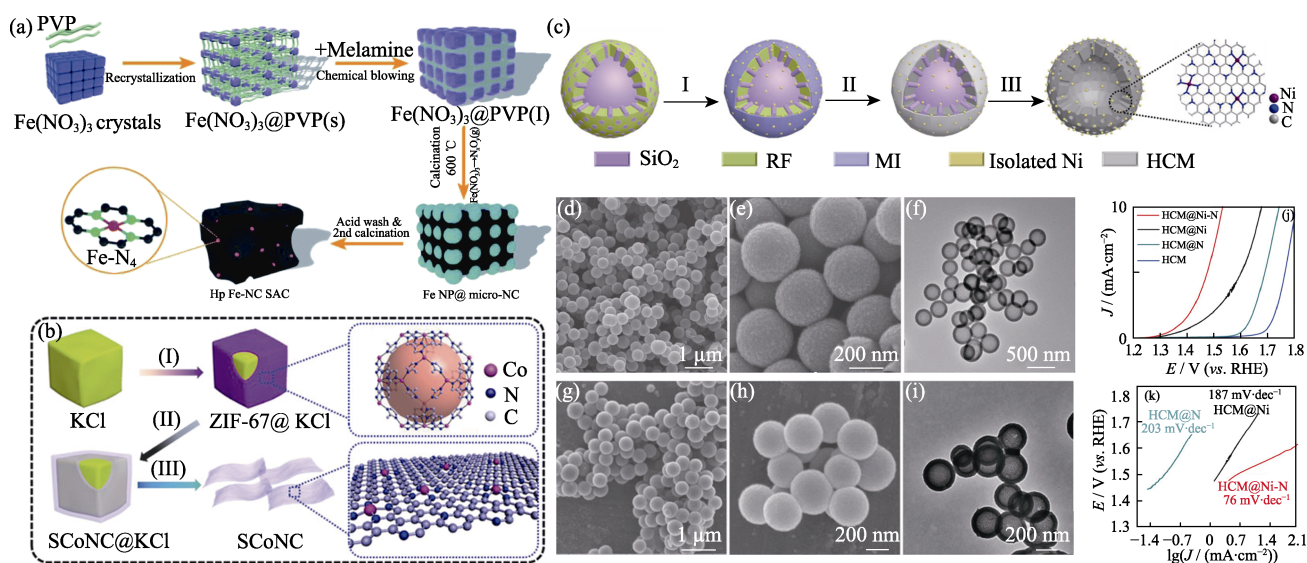


图 3 (a)通过“约束重结晶”自模板法合成 Fe-NC SAC 示意图<sup>[28]</sup>; (b)SCoNC 催化剂的合成示意图<sup>[32]</sup>; HCM@Ni-N 的(c)合成示意图, (d, e) FESEM 照片和(f)TEM 照片<sup>[35]</sup>; HCM@Ni-N 反应 10 h 后的(g, h)FESEM 照片和(i)TEM 照片<sup>[35]</sup>; (j)  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH 电解液中 HCM@Ni-N、HCM@Ni、HCM@N 以及 HCM 的 LSV 曲线和(k)相应的 Tafel 曲线<sup>[35]</sup>

Fig. 3 (a) “Confined recrystallization” self-template synthesis strategy for Fe-NC SAC<sup>[28]</sup>; (b) Schematic illustration of the synthetic procedure of the SCoNC catalysts<sup>[32]</sup>; (c) Schematic description of the synthetic process, (d, e) FESEM and (f) TEM images of the HCM@Ni-N<sup>[35]</sup>; (g, h) FESEM and (i) TEM images for HCM@Ni-N after continuous operation for 10 h<sup>[35]</sup>; (j) LSV curves in  $1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  KOH and (k) the related Tafel plots of HCM@Ni-N, HCM@Ni, HCM@N, and HCM<sup>[35]</sup>

Colorful figures are available on website

表 2 非贵金属单原子/碳氮复合材料 OER 催化性能

Table 2 OER electrocatalytic performances of non-noble metal single atom/nitrogen-doped carbon composites

Sample	Electrolyte	$\eta^{10}/\text{mV}$	Tafel slope/ $(\text{mV} \cdot \text{dec}^{-1})$	Mass loading/ $(\text{mg} \cdot \text{cm}^{-2})$	Ref.
Fe-NC SAC	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	450	114	0.2	[28]
SCoNC	$0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	310	74	0.25	[32]
HCM@Ni-N	$1.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH	304	76	1.524(Carbon fiber paper)	[35]

### 3.3 合金/碳氮复合材料

由于金属间会产生协同作用,在适宜条件下引入另一种金属,能够显著提升材料的电催化性能<sup>[36-37]</sup>,且大量研究证明双金属催化剂的固有活性普遍高于普通单金属催化剂<sup>[38-39]</sup>,将过渡金属材料与碳基材料复合可以有效防止金属团聚。合金/碳氮复合材料通常以热解含有金属盐和氮的有机分子/聚合物的方式获得<sup>[40]</sup>。Yue 等<sup>[41]</sup>以亚硝基铁氰化钠为氮源在 RGO 上原位生长富氮 MOF 后热解的方式,制备了一种还原氧化石墨烯负载氮掺杂多孔碳包覆镍铁合金复合材料 NiFe@NC/RGO。尽管还原氧化石墨烯(RGO)对于材料的高活性有十分重要的贡献,但是没有添加 RGO 的 NiFe@NC 在  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液中的性能(过电位 320 mV, 塔菲尔斜率  $71.2 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )均优于商用  $\text{RuO}_2$  (360 mV,  $89.1 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ),说明氮掺杂碳与金属间的协同作用对于催化性能具有促进作用。Li 等<sup>[42]</sup>通过静电纺丝后热解的方法制备了一种铁钴合金纳米颗粒修饰的氮掺杂纳米纤维材料 FeCo@MNC(制备示意图见图 4(a)),Fe 与 Co 离子首先与 2, 2'-联吡啶配体配位形成 Fe(Co)-N 螯合物,在电纺后的碳化过程中部分 Fe(Co)-N 和 NC 结构保留,其余部分分解并衍变为分散在碳基质中的 FeCo 合金纳米颗粒。FeCo 与 Fe(Co)-N 共存可以很大程度上促进碳纳米纤维的导电性<sup>[43]</sup>,加速电荷转移,提高催化性能。与未加入 2, 2'-联吡啶合成的材料 FeCo@NC 相比,FeCo@MNC 具有更高的 Fe(Co)-N 含量,在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 电解质中表现出更好的 OER 性能:  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下过电位为 240 mV、塔菲尔斜率为  $60 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ (FeCo@NC: 300 mV,  $110 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )。此外,2000 次循环扫描前后,FeCo@MNC 的性能没有明显衰减,表现出良好的循环稳定性。Li 等<sup>[44]</sup>采用类似的方式(图 4(b)),以聚乙烯吡咯烷酮为氮源,制备了一种氮掺杂碳纳米管接枝的碳纳米纤维负载镍钴合金纳米电催化剂  $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}@N\text{-CNT/NFs}$ 。氮原子掺入材料中可以调节材料局部电子结构,增强电导率并产生大量的缺陷和空位,相同测试条件下  $\text{Ni}_{1.5}\text{Co}_{0.5}@N\text{-CNT/NFs}$  过电位比  $\text{RuO}_2$  低 108 mV,然而 Tafel 斜率较大。引入氮有效地提高了材料的亲水性,有利于材料与电解液的良好接触,进而加速反应进行。Chen 等<sup>[45]</sup>以壳聚糖作为碳和氮源,通过热解制得一种氮掺杂碳包覆的铁镍合金复合物  $\text{FeNi}_3@\text{NC}$ ,其中吡啶氮的含量最高达 73.47%,提高了催化剂的表面润湿性和导电性。氮掺杂碳包覆不仅改善了材料的催化性能,还有效防止了催化剂在反应过程中被腐蚀。实验表明  $\text{FeNi}_3@\text{NC}$  在  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 中表现出良好的 OER 催化活性,

在电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  下过电位为 273 mV, Tafel 斜率为  $77 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ,均优于相同实验条件下的  $\text{IrO}_2$  (343 mV,  $81 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )。此外,在  $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$  的扫描速率下进行 3000 次循环扫描后,  $\text{FeNi}_3@\text{NC}$  的过电位仅增加了 6 mV。Zhang 等<sup>[46]</sup>通过热解聚苯胺(PANI)获得多孔氮掺杂纳米碳,随后通过化学沉积后热解的方式制备了一系列铁镍合金嵌入的碳氮杂化物  $\text{FeNi}@NC\text{-}x$ ( $x$  表示 NC 的含量)(制备流程见图 4(c))。与未引入多孔氮掺杂碳的  $\text{FeNi}@NC\text{-}0$  相比,  $\text{FeNi}@NC\text{-}2$  中 FeNi 合金与多孔氮掺杂纳米碳之间接触紧密并相连(图 4(d)),这种结构能够在促进电荷转移的同时增加催化剂与电解质的接触,并且使金属位点不易脱落,提高材料在反应过程中的稳定性。如图 4(e, f)所示,在  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 溶液中,引入掺氮碳后材料的 OER 电催化性能均优于裸  $\text{FeNi}@NC\text{-}0$  纳米晶颗粒。

除上述提到的使用富氮前体外,氮气也被用来对材料进行氮掺杂。Wang 等<sup>[47]</sup>通过水热组装后热解的方法(图 4(g))合成了一类 3D 多孔氮掺杂石墨烯气凝胶包覆镍铁合金纳米颗粒材料  $\text{Ni}_3\text{Fe-GA}_s$ ( $s$  为材料序列号)。反应过程中加入的吡咯既可以作为氮源,又能够修饰石墨烯(GO)并有效抑制自组装过程中材料的堆积,如图 4(h-j)所示,吡咯改性的石墨烯在热解后呈多孔互联的结构。加入吡咯以及后期在氨气气氛下热解,使石墨烯表面产生了大量缺陷,这有利于增强电催化活性。如图 4(k~m)所示,  $\text{Ni}_3\text{Fe-GA}_1$  在  $1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  KOH 电解质中,电流密度为  $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  时过电位为 239 mV、塔菲尔斜率为  $44.8 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ 。与  $\text{IrO}_2$  相比,  $\text{Ni}_3\text{Fe-GA}_1$  可以在较低电势下稳定维持 36000 s,同时,在 OER 测试之后,材料的形态和元素分布得到很好的保留,这表明  $\text{Ni}_3\text{Fe-GA}_1$  材料具有出色的 OER 耐久性。Lei 等<sup>[48]</sup>通过水热后氨气热解的方法合成了镍铁纳米颗粒的电催化剂 NiFe/N-CNT,其在碱性介质中对于  $\text{OH}^-$  有很强的吸附能力。另外 NiFe 纳米颗粒和氮掺杂碳之间的相互作用也可以促进 OER 进行。不同于传统的氨气热解的方法, Jin 等<sup>[49]</sup>通过等离子体辅助工艺,使用氨气作为氮源,在碳布上合成了一种 Co-FeCo/N-G 纳米线阵列,等离子体的刻蚀作用使这种材料具有多孔结构,暴露出更多的活性位点,性能显著优于未引入氮的 Co-FeCo/G 材料。引入 Fe、N 有助于生成更多的  $\text{Co}^{3+}$  位点,利于反应过程中吸附  $\text{OH}^-$ ,促进 OER 过程中生成 \*OOH 中间体<sup>[50]</sup>。氮掺杂多孔导电骨架和高分散的  $\text{FeCo}_x$  合金纳米颗粒的协同效应,使这种双金属掺杂材料表现出良好的电催化性能<sup>[51]</sup>。本小节样品测试条件、测试载量及性能如表 3 所示。

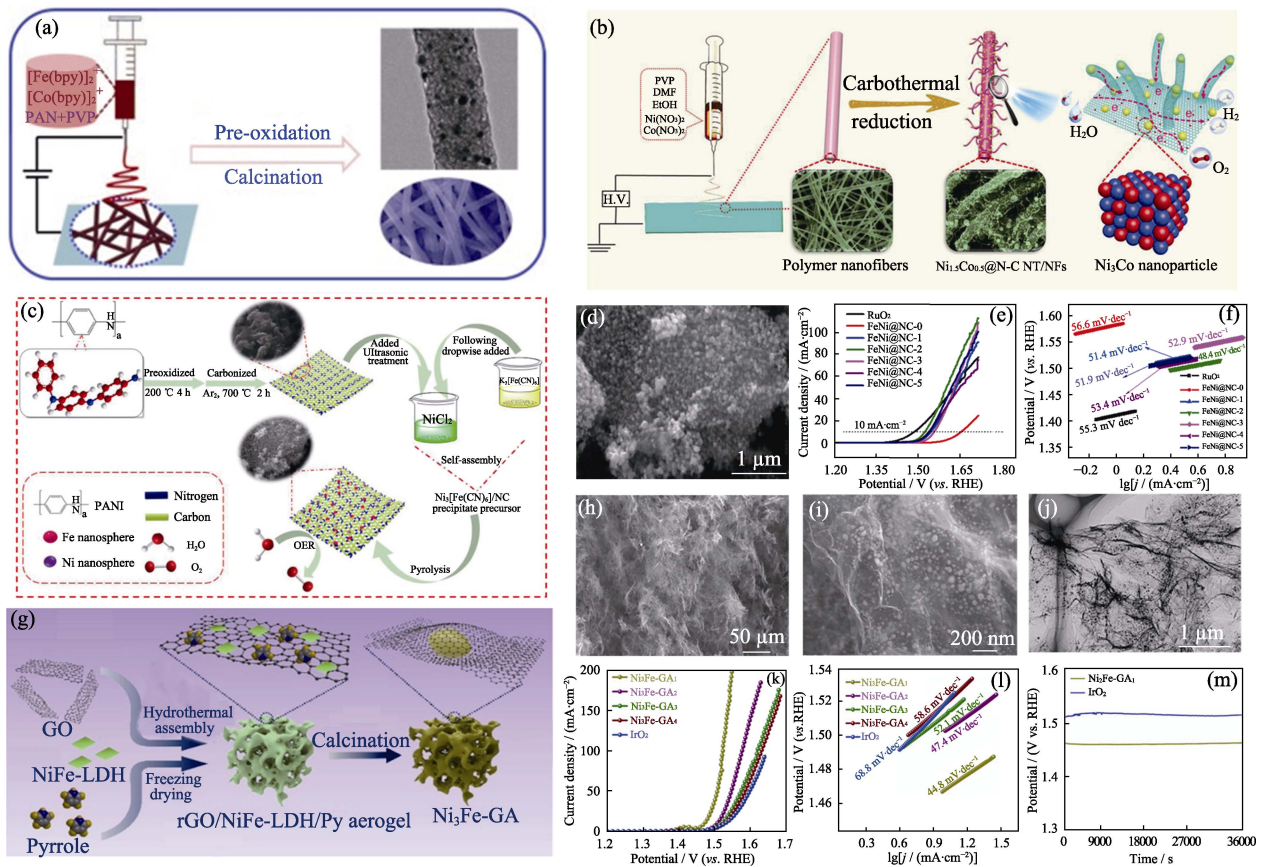


图 4 (a)FeCo@MNC<sup>[42]</sup>, (b) Ni<sub>1.5</sub>Co<sub>0.5</sub>@N-C NT/NFs<sup>[44]</sup>和(c)FeNi@NC-x<sup>[46]</sup>的合成示意图; (d)FeNi@NC-2 的 SEM 照片<sup>[46]</sup>; RuO<sub>2</sub> 和 FeNi@NC-x 的(e)LSV 曲线和(f)Tafel 曲线<sup>[46]</sup>; (g)Ni<sub>3</sub>Fe-GA<sub>s</sub> 的制备示意图<sup>[47]</sup>; Ni<sub>3</sub>Fe-GA<sub>1</sub> 的(h,i)SEM 照片和(j)TEM 照片<sup>[47]</sup>; Ni<sub>3</sub>Fe-GA<sub>s</sub> 的(k)LSV 曲线和(l)OER Tafel 曲线<sup>[47]</sup>; (m)Ni<sub>3</sub>Fe-GA<sub>1</sub> 及 IrO<sub>2</sub> 的计时电压曲线<sup>[47]</sup>

Fig. 4 Schematic synthesis process of (a) FeCo@MNC<sup>[42]</sup>, (b) Ni<sub>1.5</sub>Co<sub>0.5</sub>@N-C NT/NFs<sup>[44]</sup> and (c) FeNi@NC-x<sup>[46]</sup>; (d) SEM image of FeNi@NC-2<sup>[46]</sup>; (e) LSV curves and (f) Tafel plots of RuO<sub>2</sub>, and FeNi@NC-x<sup>[46]</sup>; (g) Illustration of the preparation of Ni<sub>3</sub>Fe-GA<sub>s</sub><sup>[47]</sup>; (h,i) SEM images and (j) TEM image for Ni<sub>3</sub>Fe-GA<sub>1</sub><sup>[47]</sup>; (k) OER polarization curves and (l) corresponding Tafel plots for Ni<sub>3</sub>Fe-GA<sub>s</sub><sup>[47]</sup>; (m) Chronopotentiometric curves of Ni<sub>3</sub>Fe-GA<sub>1</sub> and IrO<sub>2</sub> catalysts<sup>[47]</sup>

Colorful figures are available on website

表 3 非贵合金/碳氮复合材料 OER 催化性能

Table 3 OER electrocatalytic performances of non-noble alloy/nitrogen-doped carbon composites

Sample	Electrolyte	$\eta^{10}/mV$	Tafel slope/(mV·dec <sup>-1</sup> )	Mass loading/(mg·cm <sup>-2</sup> )	Ref.
NiFe@NC/RGO-240	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH 0.1 mol·L <sup>-1</sup> KOH	223 303	48.7 70	0.31	[41]
FeCo@MNC	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH	240	60	0.36	[42]
Ni <sub>1.5</sub> Co <sub>0.5</sub> @NCNT/NF	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KOH	243	103	~0.56	[44]
FeNi <sub>3</sub> @NC	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH	273	77	—	[45]
FeNi@NC-2	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH	298	48.4	0.337	[46]
Ni <sub>3</sub> Fe-GA1	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH	239	44.8	0.25	[47]
NiFe/N-CNT	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KOH	290	79	0.4	[48]
Co-FeCo/N-G	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH	258	34	—	[49]

### 3.4 金属氧化物/碳氮复合材料

过渡金属氧化物不仅储量丰富, 还具有特殊的氧化还原性质以及良好的结构稳定性, 是一类常见的电催化电极材料<sup>[52-54]</sup>, 金属氧化物/碳氮复合材

料可以通过热解 MOF 的方式获得<sup>[55]</sup>。钴的氧化物具有很好的 OER 催化活性, 然而纯氧化物较差的导电性限制了材料的性能<sup>[56-57]</sup>, 通过与氮掺杂碳材料复合的方式可以有效改善材料导电性差的问题, 提高

其电催化性能。Jin 等<sup>[58]</sup>通过一锅式热处理的方法制备了一种钴-钴氧化物/氮掺杂碳复合材料( $\text{CoO}_x/\text{CN}$ ), 金属钴和氧化钴、具有高导电性和大比表面积以及富电子氮的协同效应是材料具有高 OER 催化活性( $260 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ )的主要原因。Li 等<sup>[59]</sup>通过化学沉淀法制得橄榄状钴-丙氨酸络合物(图 5(a)), 在空气和氩气中利用不同温度进行热解, 分别制取了不同氮掺杂含量的钴氧化物复合材料  $\text{N-Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{N-CoO/C}$ 。氮掺杂可以改善  $\text{OH}^-$  吸附能力进而优化  $\text{Co}_3\text{O}_4$  的导电性, 促进反应进行。氮掺杂的多孔结构能够增加活性位点, 降低反应物的初始吸附能, 进而改善 OER 性能。Zhang 等<sup>[60]</sup>通过水热后氨气热解的方式在碳布上制备了一种氮掺杂的氧化钴纳米线阵列  $\text{N-CoO}$ , 如图 5(b~e), 氮掺杂前后材料的形貌和结构未发生变化。与未引入氮的  $\text{CoO}$  材料相比,  $\text{N-CoO}$  具有更大的电化学活性面积以及更小的电荷转移电阻, OER 催化活性更高( $\text{N-CoO}$ :  $319 \text{ mV}@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ,

$74 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ ;  $\text{CoO}$ :  $461 \text{ mV}$ ,  $107 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ )。多孔氮掺杂材料作为载体可以提高导电性, 还可以提供更大的比表面积, 增加纳米颗粒的附着位点, 有效抑制纳米颗粒的团聚。Ding 等<sup>[61]</sup>通过氨气还原葡糖包裹的海胆状  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , 合成了一种氮掺杂多孔碳包覆纳米  $\text{CoO/Co}$  微球电催化剂  $\text{CoO/Co@N-C}$ , 制备过程及材料形貌如图 5(f~i)所示。反应过程中氨气既是还原剂, 又作为氮源将氮掺杂到多孔碳球中。多孔的 N 掺杂碳微球基质作为催化剂载体, 金属  $\text{Co}$  主要充当  $\text{CoO}$  与碳载体之间的桥梁, 可以增强电导率, 各组分协同提高 OER 催化活性。如图 5(j, k)所示, 在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$  电解质中,  $\text{CoO/Co@N-C}$  的过电位为  $442 \text{ mV}$  ( $@10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), 塔菲尔斜率为  $78 \text{ mV}\cdot\text{dec}^{-1}$ , 均优于相同实验条件下的市售质量分数 20%  $\text{Ir/C}$  及 20%  $\text{Pt/C}$ 。如图 5(l)所示, 在 2000 次 CV 循环后,  $\text{CoO/Co@N-C}$  保持了较高的稳定性。本小节样品测试条件、测试载量及性能如表 4 所示。

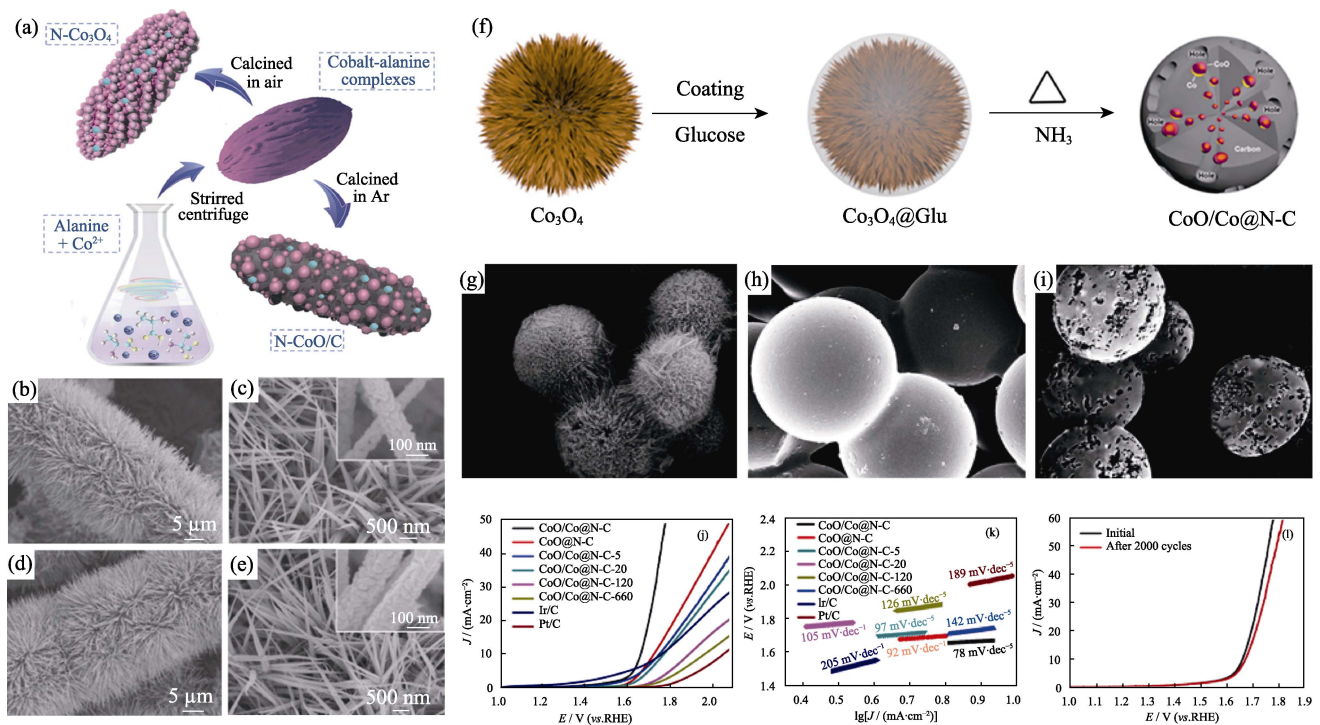


图 5 (a)  $\text{N-Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{N-CoO/C}$  制备过程示意图<sup>[59]</sup>; (b, c)  $\text{CoO}$  以及 (d, e)  $\text{N-CoO}$  纳米线阵列的 SEM 照片<sup>[60]</sup>; (f)  $\text{CoO/Co@N-C}$  的制备过程示意图<sup>[61]</sup>; (g)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  微球, (h) 葡萄糖包裹  $\text{Co}_3\text{O}_4$  微球和 (i)  $\text{CoO/Co@N-C}$  的 SEM 照片<sup>[61]</sup>; (j)  $\text{CoO@N-C}$ 、 $\text{CoO/Co@N-C}$ 、盐酸刻蚀处理的  $\text{CoO/Co@N-C-x}$  样品组 ( $x$  表示刻蚀时间)、 $\text{Ir/C}$  以及  $\text{Pt/C}$  在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$  溶液中的 (j) LSV 曲线和 (k) Tafel 曲线<sup>[61]</sup>; (l)  $\text{CoO/Co@N-C}$  电催化剂在  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$  溶液中 2000 个 CV 循环前后的 LSV 曲线<sup>[61]</sup>

Fig. 5 (a) Illustration of the synthesis process of  $\text{N-Co}_3\text{O}_4$  and  $\text{N-CoO/C}$ <sup>[59]</sup>; SEM images of (b, c)  $\text{CoO}$  and (d, e)  $\text{N-CoO}$  nanowire arrays<sup>[60]</sup>; (f) Illustration of the synthesis process of  $\text{CoO/Co@N-C}$ <sup>[61]</sup>; SEM images of (g)  $\text{Co}_3\text{O}_4$  and (h)  $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{Glu}$  microspheres, and (i)  $\text{CoO/Co@N-C}$  electrocatalyst<sup>[61]</sup>; (j) LSV curves and (k) Tafel plots of  $\text{CoO@N-C}$ ,  $\text{CoO/Co@N-C}$ ,  $\text{CoO/Co@N-C-x}$  samples that etched in  $\text{HCl}$  with  $x$  representing etching time,  $\text{Ir/C}$  and  $\text{Pt/C}$  in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$  solution; (l) LSV curves for the  $\text{CoO/Co@N-C}$  electrocatalyst before and after 2000 CV cycles in  $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KOH}$  solution<sup>[61]</sup>

Colorful figures are available on website



表4 非贵金属氧化物/碳氮复合材料 OER 催化性能比较表

Table 4 OER electrocatalytic performance of non-noble metal oxide/nitrogen-doped carbon composites

Sample	Electrolyte	$\eta^{10}/\text{mV}$	Tafel slope/ $(\text{mV}\cdot\text{dec}^{-1})$	Mass loading/ $(\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2})$	Ref.
CoO <sub>x</sub> @CN	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH	260	—	2.1(Nickel foam)	[58]
N-Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> (500 °C)	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH	190	29.8	~3.467	[59]
	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KOH	300	36.3		
N-CoO	1.0 mol·L <sup>-1</sup> KOH	319	74.0	—	[60]
CoO/Co@N-C	0.1 mol·L <sup>-1</sup> KOH	442	78.0	0.170	[61]

## 4 结论与展望

相比于现行的铂族贵金属 OER 催化剂, 非贵金属/碳氮催化剂价格低廉, 更具大规模应用的潜力。近年来已有若干氮掺杂碳基催化剂的活性和稳定性均达到甚至超过商用贵金属基催化剂, 对碳材料结构中氮原子掺杂的作用机制也有明确的认识, 氮原子主要通过电荷极化和自旋极化改变碳原子的电子结构, 进而提高催化活性。为了获得性能更好的碳基 OER 催化剂, 研究人员还探索了碳氮基材料与非贵金属单原子、单质、合金、金属氧化物等的复合材料, 希望通过多组分之间的协同效应形成高 OER 活性位点。在研究者的不懈努力下, 非贵金属/碳氮复合电催化剂的性能有了很大改进, 此类催化剂在未来的研究中还有以下几个方面值得关注:

1) **材料制备:** 电催化 OER 性能高度依赖于材料的电导率, 活性位点多、但是电导率低材料会表现出较差的催化性能, 因此关注氮原子引入对于材料活性位点影响的同时也应该关注其对于材料整体导电性的影响。此外材料合成普遍采用高温热解富氮前体的方法, 所使用的部分富氮原料有毒, 且热解过程能耗高。因此, 优化合成策略、减少毒性、降低能耗仍是研究的重点;

2) **性能评估:** 影响电催化 OER 性能的因素很多, 例如催化剂载量、电解质、电极材质以及电化学测试方法等。电极几何面积归一化的电流密度并没有考虑到催化剂载量对于性能的影响, 这使不同催化剂之间的性能比较变得困难, 目前缺乏统一的 OER 性能评估标准, 因此在研究中应尽可能详细地记录包括催化剂载量、金属含量等参数;

3) **反应机理:** 除氮原子对材料电子结构的优化之外, 进一步研究氮掺杂过程中产生的缺陷、空位等对电催化活性的影响, 加强对析氧反应机理的研究是开发高活性复合材料催化剂的关键, 结合实验结果分析、原位表征技术以及 DFT 计算等手段对于反应机理以及活性位点的探究十分必要。

## 参考文献:

- [1] GUPTA S, KELLOGG W, XU H, *et al.* Bifunctional perovskite oxide catalysts for oxygen reduction and evolution in alkaline media. *Chemistry—An Asian Journal*, 2016, **11**(1): 10–21.
- [2] BAJDICH M, GARCIA-MOTA M, VOJVODIC A, *et al.* Theoretical investigation of the activity of cobalt oxides for the electrochemical oxidation of water. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, **135**(36): 13521–13530.
- [3] ZHANG L, CHEN H M, WEI Z D. Recent advance in transition metal oxide-based materials for oxygen evolution reaction electrocatalysts. *CIESC Journal*, 2020, **71**(9): 3876–3904.
- [4] ZHANG P, LU X F, NAI J W, *et al.* Construction of hierarchical Co-Fe oxyphosphide microtubes for electrocatalytic overall water splitting. *Advanced Science*, 2019, **6**(17): 1900576.
- [5] CHEN G, ZHU Y P, CHEN H M, *et al.* An amorphous nickel-iron-based electrocatalyst with unusual local structures for ultrafast oxygen evolution reaction. *Advanced Materials*, 2019, **31**(28): 1900883.
- [6] REN W H, TAN X, YANG W F, *et al.* Isolated diatomic Ni-Fe metal-nitrogen sites for synergistic electroreduction of CO<sub>2</sub>. *Angewandte Chemie International Edition*, 2019, **58**(21): 6972–6976.
- [7] CHEN J, LIU J W, XIE J Q, *et al.* Co-Fe-P nanotubes electrocatalysts derived from metal-organic frameworks for efficient hydrogen evolution reaction under wide pH range. *Nano Energy*, 2019, **56**: 225–233.
- [8] SUN F Z, WANG G, DING Y Q, *et al.* NiFe-based metal-organic framework nanosheets directly supported on nickel foam acting as robust electrodes for electrochemical oxygen evolution reaction. *Advanced Energy Materials*, 2018, **8**(21): 1800584.
- [9] TAO L, QIAO M, JIN R, *et al.* Bridging the surface charge and catalytic activity of a defective carbon electrocatalyst. *Angewandte Chemie*, 2019, **131**(4): 1031–1036.
- [10] GAO X P, ZHOU Y, LIU S Q, *et al.* Single cobalt atom anchored on N-doped graphyne for boosting the overall water splitting. *Applied Surface Science*, 2020, **502**: 144155.
- [11] MAHMOOD J, LEE E K, JUNG M, *et al.* Nitrogenated holey two-dimensional structures. *Nature Communications*, 2015, **6**(1): 1–7.
- [12] DAI L M, XUE Y H, QU L T, *et al.* Metal-free catalysts for oxygen reduction reaction. *Chemical Reviews*, 2015, **115**(11): 4823–4892.
- [13] ZHOU Y, GAO G P, LI Y, *et al.* Transition-metal single atoms in nitrogen-doped graphenes as efficient active centers for water splitting: a theoretical study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, **21**(6): 3024–3032.
- [14] SUEN N T, HUNG S F, QUAN Q, *et al.* Electrocatalysis for the oxygen evolution reaction: recent development and future perspectives. *Chemical Society Reviews*, 2017, **46**(2): 337–365.
- [15] MONTOYA J H, SEITZ L C, CHAKTHANONT P, *et al.* Materials for solar fuels and chemicals. *Nature Materials*, 2017, **16**(1): 70–81.
- [16] WEI C, XU Z C J. The comprehensive understanding of an evaluation parameter for electrochemical water splitting. *Small Methods*, 2018, **2**(11): 1800168.
- [17] SEREDYCH M, HULICOVA-JURCAKOVA D, LU G Q, *et al.* Surface functional groups of carbons and the effects of their chemical character, density and accessibility to ions on electrochemical performance. *Carbon*, 2008, **46**(11): 1475–1488.
- [18] WU H, ZHOU W, YILDIRIM T. Hydrogen storage in a prototypical zeolitic imidazolate framework-8. *Journal of the American Chemical Society*, 2007, **129**(17): 5314–5315.
- [19] YAGHI O M, LI G M, LI H L. Selective binding and removal of guests in a microporous metal-organic framework. *Nature*, 1995, **378**(6558): 703–706.

- [20] LI J M, KANG Y M, LIU D, *et al.* Nitrogen-doped graphitic carbon-supported ultrafine Co nanoparticles as an efficient multifunctional electrocatalyst for HER and rechargeable Zn-air batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, **12**(5): 5717–5729.
- [21] LI Z Y, LIANG X, GAO Q M, *et al.* Fe, N co-doped carbonaceous hollow spheres with self-grown carbon nanotubes as a high performance binary electrocatalyst. *Carbon*, 2019, **154**: 466–477.
- [22] WU J H, HU L J, WANG N, *et al.* Surface confinement assisted synthesis of nitrogen-rich hollow carbon cages with Co nanoparticles as breathable electrodes for Zn-air batteries. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **254**: 55–65.
- [23] LI H J, HE Y, HE T, *et al.* ZIF-derived Co nanoparticle/N-doped CNTs composites embedded in N-doped carbon substrate as efficient electrocatalyst for hydrogen and oxygen evolution. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2019, **30**(24): 21388–21397.
- [24] HAN M N, SHI M J, WANG J, *et al.* Efficient bifunctional Co/N dual-doped carbon electrocatalysts for oxygen reduction and evolution reaction. *Carbon*, 2019, **153**: 575–584.
- [25] YUAN Q Y, YU Y X, GONG Y J, *et al.* Three-dimensional N-doped carbon nanotube frameworks on Ni foam derived from a metal-organic framework as a bifunctional electrocatalyst for overall water splitting. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, **12**(3): 3592–3602.
- [26] GUAN Y N, LIU G H, LI J D, *et al.* Surface-engineered cobalt nitride composite as efficient bifunctional oxygen electrocatalyst. *Nanotechnology*, 2019, **30**(49): 495406.
- [27] JIA Q Q, GAO Y, LI Y, *et al.* Cobalt nanoparticles embedded in N-doped carbon on carbon cloth as free-standing electrodes for electrochemically-assisted catalytic oxidation of phenol and overall water splitting. *Carbon*, 2019, **155**: 287–297.
- [28] DU C, GAO Y J, WANG J G, *et al.* A new strategy for engineering a hierarchical porous carbon-anchored Fe single-atom electrocatalyst and the insights into its bifunctional catalysis for flexible rechargeable Zn-air batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, **8**(19): 9981–9990.
- [29] LI F, HAN G F, NOH H J, *et al.* Boosting oxygen reduction catalysis with abundant copper single atom active sites. *Energy & Environmental Science*, 2018, **11**(8): 2263–2269.
- [30] HAN Y H, WANG Y G, CHEN W X, *et al.* Hollow N-doped carbon spheres with isolated cobalt single atomic sites: superior electrocatalysts for oxygen reduction. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(48): 17269–17272.
- [31] BING Q M, LIU W, YI W C, *et al.* Ni anchored C<sub>2</sub>N monolayers as low-cost and efficient catalysts for hydrogen production from formic acid. *Journal of Power Sources*, 2019, **413**: 399–407.
- [32] WU J B, ZHOU H, LI Q, *et al.* Densely populated isolated single Co-N site for efficient oxygen electrocatalysis. *Advanced Energy Materials*, 2019, **9**(22): 1900149.
- [33] WAN W C, TRIANA C A, LAN J G, *et al.* Bifunctional single atom electrocatalysts: coordination-performance correlations and reaction pathways. *ACS Nano*, 2020, **14**(10): 13279–13293.
- [34] ZHANG Q Q, DUAN Z Y, LI M, *et al.* Atomic cobalt catalysts for the oxygen evolution reaction. *Chemical Communications*, 2020, **56**(5): 794–797.
- [35] ZHANG H B, LIU Y Y, CHEN T, *et al.* Unveiling the activity origin of electrocatalytic oxygen evolution over isolated Ni atoms supported on a N-doped carbon matrix. *Advanced Materials*, 2019, **31**(48): 1904548.
- [36] FU Y, YU H Y, JIANG C, *et al.* NiCo alloy nanoparticles decorated on N-doped carbon nanofibers as highly active and durable oxygen electrocatalyst. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(9): 1705094.
- [37] CHEN L, XU Z X, HAN W J, *et al.* Bimetallic CoNi alloy nanoparticles embedded in pomegranate-like nitrogen-doped carbon spheres for electrocatalytic oxygen reduction and evolution. *ACS Applied Nano Materials*, 2020, **3**(2): 1354–1362.
- [38] LIU G P, WANG B, DING P H, *et al.* In-situ synthesis strategy for CoM (M= Fe, Ni, Cu) bimetallic nanoparticles decorated N-doped 1D carbon nanotubes/3D porous carbon for electrocatalytic oxygen evolution reaction. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, **815**: 152470.
- [39] LI G L, XU X C, YANG B B, *et al.* Micelle-template synthesis of a 3D porous FeNi alloy and nitrogen-codoped carbon material as a bifunctional oxygen electrocatalyst. *Electrochimica Acta*, 2020, **331**: 135375.
- [40] LI X Z, FANG Y Y, LIN X Q, *et al.* MOF derived Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles embedded in N-doped mesoporous carbon layer/MWCNT hybrids: extraordinary bi-functional electrocatalysts for OER and ORR. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, **3**(33): 17392–17402.
- [41] YUE X Y, SONG C S, YAN Z Y, *et al.* Reduced graphene oxide supported nitrogen-doped porous carbon-coated NiFe alloy composite with excellent electrocatalytic activity for oxygen evolution reaction. *Applied Surface Science*, 2019, **493**: 963–974.
- [42] LI C L, WU M C, LIU R. High-performance bifunctional oxygen electrocatalysts for zinc-air batteries over mesoporous Fe/Co-NC nanofibers with embedding FeCo alloy nanoparticles. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **244**: 150–158.
- [43] WANG Z, ANG J M, ZHANG B W, *et al.* FeCo/FeCoNi/N-doped carbon nanotubes grafted polyhedron-derived hybrid fibers as bifunctional oxygen electrocatalysts for durable rechargeable zinc-air battery. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **254**: 26–36.
- [44] LI T F, LI S L, LIU Q Y, *et al.* Immobilization of Ni<sub>3</sub>Co nanoparticles into N-doped carbon nanotube/nanofiber integrated hierarchically branched architectures toward efficient overall water splitting. *Advanced Science*, 2020, **7**(1): 1902371.
- [45] CHEN D, ZHU J W, MU X Q, *et al.* Nitrogen-doped carbon coupled FeNi<sub>3</sub> intermetallic compound as advanced bifunctional electrocatalyst for OER, ORR and Zn-air batteries. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2020, **268**: 118729.
- [46] ZHANG X J, CHEN Y F, WANG B, *et al.* FeNi nanoparticles embedded porous nitrogen-doped nanocarbon as efficient electrocatalyst for oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 2019, **321**: 134720.
- [47] WANG Z Y, LIAO X B, LIN Z F, *et al.* 3D Nitrogen-doped graphene encapsulated metallic nickel-iron alloy nanoparticles for efficient bifunctional oxygen electrocatalysis. *Chemistry—A European Journal*, 2020, **26**(18): 4044–4051.
- [48] LEI H, WANG Z L, YANG F, *et al.* NiFe nanoparticles embedded N-doped carbon nanotubes as high-efficient electrocatalysts for wearable solid-state Zn-air batteries. *Nano Energy*, 2020, **68**: 104293.
- [49] JIN Q Y, REN B W, CHEN J P, *et al.* A facile method to conduct 3D self-supporting Co-FeCo/N-doped graphene-like carbon bifunctional electrocatalysts for flexible solid-state zinc air battery. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **256**: 117887.
- [50] XU Q F, JIANG H, LI Y H, *et al.* In-situ enriching active sites on co-doped Fe-Co<sub>4</sub>N@NC nanosheet array as air cathode for flexible rechargeable Zn-air batteries. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2019, **256**: 117893.
- [51] XIAO X, LI X H, YU G Q, *et al.* FeCo<sub>x</sub> alloy nanoparticles encapsulated in three-dimensionally N-doped porous carbon/multiwalled carbon nanotubes composites as bifunctional electrocatalyst for zinc-air battery. *Journal of Power Sources*, 2019, **438**: 227019.
- [52] GUPTA S, YADAV A, BHARTIYA S, *et al.* Co oxide nanostructures for electrocatalytic water-oxidation: effects of dimensionality and related properties. *Nanoscale*, 2018, **10**(18): 8806–8819.
- [53] OU G, FAN P X, ZHANG H J, *et al.* Large-scale hierarchical oxide nanostructures for high-performance electrocatalytic water splitting. *Nano Energy*, 2017, **35**: 207–214.
- [54] KONG D Z, WANG Y, HUANG S Z, *et al.* 3D self-branched zinc-cobalt oxide@N-doped carbon hollow nanowall arrays for high-performance asymmetric supercapacitors and oxygen electrocatalysis. *Energy Storage Materials*, 2019, **23**: 653–663.
- [55] XIE A J, ZHANG J, TAO X, *et al.* Nickel-based MOF derived Ni@NiO/N-C nanowires with core-shell structure for oxygen evolution reaction. *Electrochimica Acta*, 2019, **324**: 134814.
- [56] XU L, ZOU Y Q, XIAO Z H, *et al.* Transforming Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets into porous N-doped Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub> nanosheets with oxygen vacancies for the oxygen evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, **35**: 24–29.
- [57] HE X, LUAN S Z, WANG L, *et al.* Facile loading mesoporous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> on nitrogen doped carbon matrix as an enhanced oxygen electrode catalyst. *Materials Letters*, 2019, **244**: 78–82.
- [58] JIN H Y, WANG J, SU D F, *et al.* In situ cobalt-cobalt oxide/N-doped carbon hybrids as superior bifunctional electrocatalysts for hydrogen and oxygen evolution. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, **137**(7): 2688–2694.
- [59] LI X R, WEI J L, LI Q, *et al.* Nitrogen-doped cobalt oxide nanostructures derived from cobalt-alanine complexes for high-performance oxygen evolution reactions. *Advanced Functional Materials*, 2018, **28**(23): 1800886.
- [60] ZHANG K L, XIA X H, DENG S J, *et al.* N-doped CoO nanowire arrays as efficient electrocatalysts for oxygen evolution reaction. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, **37**: 13–17.
- [61] DING Y J, YANG W Y, GAO S, *et al.* Strongly cooperative nano-CoO/Co active phase in hierarchically porous nitrogen-doped carbon microspheres for efficient bifunctional oxygen electrocatalysis. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, **3**(2): 1328–1337.